

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 MAR 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 46 401.4

Anmeldetag: 04. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Georg-August Universität Göttingen,
Göttingen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Verbesserung der Dauerfestigkeit,
Dimensionsstabilität und Oberflächenhärte eines
Holzkörpers

IPC: B 27 K 3/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

FEUST

Anmelder: Georg-August Universität Göttingen
37073 Göttingen, Wilhelmsplatz 1
Amtsaktenzeichen: *Neuanmeldung*
Unser Zeichen: 16571 /as5
Datum: 02.10.2002

VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER DAUERHAFTIGKEIT, DIMENSIONSSTABILITÄT UND OBERFLÄCHENHÄRTE EINES HOLZKÖRPERS

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung einer oder mehrerer Eigenschaften eines Holzkörpers, insbesondere der Dauerhaftigkeit, der Dimensionsstabilität und der Oberflächenhärte, indem der Holzkörper mit einer wässrigen Lösung eines Imprägniermittels und einem Katalysator imprägniert wird und das Imprägniermittel in dem Holzkörper
5 anschließend ausgehärtet wird. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Holzkörper größerer Abmessungen. Unter einem Holzkörper wird eine Formkörper aus Vollholz verstanden. Aus dem Holzkörper und dem Imprägniermittel soll gleichsam ein Verbundwerkstoff entstehen, bei dem die positiven Eigenschaften des natürlichen Werkstoffs Holz, insbesondere das ästhetische Aussehen, beibehalten bleiben, jedoch eine oder
10 mehrere mechanische und biologische Eigenschaften wesentlich verbessert sind.

STAND DER TECHNIK

Aus der Veröffentlichung "Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve the dimensional stability and durability", erschienen in Wood Science and Technology 1993, Seiten 347-355, ist es bekannt, zur Verbesserung der Schwind- und Quelleigenschaften von
15 Holz sowie des Widerstandes gegen Pilze und Insekten dieses mit einem Imprägniermittel zu behandeln, das aus einer wässrigen Lösung von DMDHEU (Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff) und einem Katalysator besteht. Als Katalysatoren werden dabei Aluminiumsulfat, Zitronensäure und Metalle, einzeln oder in Kombination mit Metallen eingesetzt. Das DMDHEU wird in der wässrigen Lösung in Konzentrationen zwischen 5 % bis 20 %
20 eingesetzt. Die hinzugefügte Katalysatormenge beträgt 20 %, bezogen auf das DMDHEU. Die Imprägnierung geschieht unter Vakuum. Bei erhöhter Temperatur findet eine Reaktion des DMDHEU mit sich selbst und dem Holz statt. Diese Reaktion läuft während einer Stunde

in einem Trockenofen bei Temperaturen von 80 °C oder 100 °C ab. Das Harz härtet dabei aus. Die so behandelten Holzproben weisen eine Verbesserung der Schwind- und Quelleigenschaften bis zu 75 % auf, und zwar bei Konzentrationen des DMDHEU von 20 %. Auf diese Weise wurden Holzkörper mit Abmessungen von 20 mm x 20 mm x 10 mm untersucht. Das beschriebene Verfahren lässt sich nur bei kleinen Abmessungen der
5 Holzkörper anwenden, weil diese bei größeren Abmessungen zu einer Rissbildung neigen.

Aus der Veröffentlichung von W. D. Ellis, J. L. O'Dell "Wood-Polymer Composites Made with Acrylic Monomers, Isocyanate, and Maleic Anhydride", veröffentlicht in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 73, Seiten 2493-2505 (1999) ist es bekannt, natürliches Holz mit einer Mischung aus Acrylaten, Isocyanat und Maleinanhydrid unter Vakuum zu behandeln. Die eingesetzten Stoffe reagieren mit sich selbst, nicht jedoch mit dem Holz. Durch eine solche Imprägnierung erhöht sich die Dichte, die Härte und der Widerstand gegen Wasserdampfdiffusion. Auch die Wasserabweisung und die Dimensionsstabilität des Holzes wird verbessert.

15 Aus der EP 0 891 244 B1 ist es bekannt, Holzkörper aus Vollholz mit einem biologisch abbaubaren Polymer, einem Naturharz und/oder einem Fettsäureester - gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum und/oder Druck - zu imprägnieren. Die Imprägnierung geschieht unter erhöhten Temperaturen. Dabei werden die Poren im Holz zumindest weitgehend gefüllt und es entsteht ein Formkörper, der sowohl Holz wie auch biologisch
abbaubares Polymer enthält. Eine Reaktion des Polymers mit dem Holz findet nicht statt. Mit dieser Behandlung gehen die charakteristischen Eigenschaften von Holz, insbesondere die Wasseraufnahme und -abgabe, die Bioabbaubarkeit sowie die mechanischen Eigenschaften nicht verloren. Die Thermoplastizität kann gesteigert werden. Je nach dem eingebrachten Polymeranteil ergibt sich eine Erhöhung der Oberflächenhärte durch die Einlagerung des
25 Polymers in die Holzmatrix, sodass von Natur aus weiche Hölzer auch für hochwertige Fußböden geeignet sind.

AUFGABE DER ERFINDUNG

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und Oberflächenhärte eines Holzkörpers auch mit größeren
30 Dimensionen aufzuzeigen, so dass sich für den Holzkörper verschiedene vorteilhafte

Anwendungsmöglichkeiten überall dort ergeben, wo Holz der Feuchtigkeit und Bewitterung ausgesetzt ist, insbesondere beim Einsatz als Fensterkanteln, Fassadenbretter oder Treppenstufen.

LÖSUNG

- 5 Die Aufgabe der Erfindung wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des unabhängigen Patentanspruchs 1 gelöst.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Es geht hier um die Verbesserung mehrerer Eigenschaften von Holzkörpern mit größeren Abmessungen, beispielsweise mit einer Breite von 30 bis 200 mm und einer Dicke von 30 bis 100 mm. Bei der Imprägnierung mit dem Imprägniermittel trat überraschenderweise keine Rissbildung auf, und zwar auch bei größeren Abmessungen der Holzkörper. Eine solche Imprägnierung verbessert gleichzeitig die Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und die Oberflächenhärte des Holzkörpers.

15 Bedeutsam für die Erfindung ist die Verwendung des Imprägniermittels in reiner oder in modifizierter Form. Der Holzkörper wird beim Imprägnieren vollständig durchtränkt. Die Imprägnierung kann unter Vakuumeinwirkung mit anschließender Druckeinwirkung durchgeführt werden. Dies ist insbesondere in Verbindung mit hohen Gewichtsanteilen des Imprägniermittels sinnvoll.

Als Imprägniermittel für Holzproben ist DMDHEU als Stoff der Gruppe A bekannt :

20 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 (DMDHEU).

Als Imprägniermittel für Holz sind folgende Stoffe der Gruppe B bisher nicht bekannt:

1. Harnstoff-Glyoxal Addukte und deren Derivate :
Derivate des 1,3-Bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 (mDMDHEU),
1,3-dimethyl 4,5-dihydroxyimidazolidinon-2 (DHDMI).

2. Harnstoff-Formaldehyd Addukte und deren Derivate :

Dimethylolharnstoff (DMU),

Bis(methoxymethyl)harnstoff (mDMU).

3. folgende Chemikalien :

5 Tetramethylolacetylene diharnstoff,

1,3-Bis(hydroxymethyl)imidazolidinon-2,

methylolmethylharnstoff.

Als Katalysatoren können folgende Stoffe der Gruppe C eingesetzt werden:

10 1. Salze :

Chloride z.B. $MgCl_2$; $ZnCl$; $LiCl$,

Ammoniumsalze z.B. *Ammoniumchlorid*; *Ammoniumsulphat*; *Ammoniumoxalat*,

Phosphate z.B. *Diammoniumphosphat*,

Nitrate z.B. $ZnNO_3$,

15 Borate z.B. *Natriumteräfluorborat*.

2. Säuren :

Maleinsäure,

Ameisensäure,

Salzsäure,

20 Schwefelsäure.

Alle Stoffe der Gruppen A und/oder B können in Kombinationen untereinander eingesetzt werden. Bei dem genannten Imprägniermittel kann es sich auch um ein Produkt handeln, welches einen oder mehrere dieser Stoffe enthält. Als Katalysator können auch Kombinationen der Stoffe aus der Gruppe C eingesetzt werden.

25 Von besonderer Bedeutung ist die Einhaltung feuchter Bedingungen während der Aushärtung des Imprägniermittels, so dass damit eine Trocknung während dieser Reaktion vermieden wird. Das in das Holz eingebrachte Imprägniermittel wird somit unter feuchten Bedingungen und unter Vermeidung einer Trocknung zur Reaktion mit sich selbst und dem

Holz gebracht. Die Anwendung einer Temperatur im Bereich von 80 °C und 100 °C ist dabei möglich, wenn nur ein Trocknungseffekt vermieden wird.

Als Katalysator kann insbesondere Magnesiumchlorid eingesetzt werden.

Weitere Einzelheiten des Verfahrens sind Gegenstand von Unteransprüchen.

- 5 Die Erfindung bezieht sich auch auf die Verwendung eines einen oder mehrere der Stoffe der Gruppe B enthaltenden Imprägniermittels zur Verbesserung einer oder mehrerer Eigenschaften eines Holzkörpers. Dies gilt für Holzkörper kleinerer und größerer Abmessungen.

Die Verwendung eines einen oder mehrere Stoffe der Gruppen A und/oder B enthaltenden Imprägniermittels in einer Konzentration von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% in der wässrigen

- 10 Lösung führt zur Verbesserung mehrerer Eigenschaften eines Holzkörpers. Auch dabei können alle Maßnahmen eingesetzt werden, die im Zusammenhang mit dem Verfahren beschrieben wurden.

BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Ausführungsbeispiel 1

- Es sollen Fensterkanteln aus *Pinus radiata* hergestellt werden, also profilierte Formkörper, die bei der Herstellung von Fensterrahmen eingesetzt werden können. mDMDHEU einer handelsüblichen wässrigen Lösung wird auf 50 Gew.-% mit Wasser verdünnt und mit 1 % $MgCl_2$ vermischt. Die auf ca. 12 % Holzfeuchte getrockneten Holzkörper werden in eine Tränkanlage eingebracht. Die Tränkanlage wird für 1 Stunde einem Vakuum von absolut 50 mbar ausgesetzt. Anschließend erfolgt die Flutung der Tränkanlage mit der Imprägnierlösung. Das Vakuum von absolut 50 mbar wird konstant gehalten. Anschließend wird ein Druck von 12 bar für 2 Stunden angelegt. Die Druckphase wird beendet und die Restflüssigkeit entfernt.
- 20

- Die Holzkörper werden sodann in einer über Temperatur und Luftfeuchtigkeit steuerbaren Trockenkammer gelagert und so fixiert, dass einem Verwerfen entgegen gewirkt wird. Die Kammer wird auf 80 °C und eine relative Luftfeuchtigkeit von ca. 95 % gebracht. Diese
- 25

feuchten Bedingungen werden solange gehalten, bis 72 Stunden lang im Innern der Holzkörper eine Temperatur von etwa 80 °C erreicht wurde.

Es folgt ein Trocknungsvorgang bei einer Temperatur von etwa 50 °C und einer Dauer von 14 Tagen.

5 Ausführungsbeispiel 2

Hier sollen Rundpfähle aus Kiefer so behandelt werden, dass damit Palisaden errichtet werden können. DMDHEU wird in einer handelsüblichen wässrigen Lösung auf ca. 10 Gew.-% mit Wasser verdünnt und mit 10 % ZnNO_3 bezogen auf die Menge DMDHEU, vermischt. Die auf ca. 20 % Holzfeuchte getrockneten runden Holzkörper mit ungefähr gleichen Dimensionen werden in eine Tränkanlage eingebracht. Diese Tränkanlage wird mit der Imprägnierlösung geflutet und für ein Druck von 12 bar für 2 Stunden angelegt. Die Druckphase wird beendet und die Restflüssigkeit entfernt.

Die Holzkörper werden sodann in einer über Temperatur und Luftfeuchtigkeit steuerbaren Trockenkammer gelagert und so fixiert, dass ein Verwerfen unmöglich wird. Die Trockenkammer wird auf 99 °C und eine relative Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % gebracht. Die Bedingungen werden solange gehalten, bis 24 Stunden lang im Innern der Holzkörper eine Temperatur von mindestens 98 °C erreicht wurde. Anschließend können die Holzkörper auf einem gut belüfteten Holzstapel im Freien getrocknet werden.

Ausführungsbeispiel 3

Es sollen Bretter aus Pappel behandelt werden, um Decks für Außenanwendungen herzustellen.

Tetramethylolacetylenediharnstoff einer handelsüblichen Lösung wird auf 10 Gew.-% mit verdünnt und mit 1 Gew.-% Natriumterafluorborat vermischt. Die auf ca. 12 Gew.-% Holzfeuchte getrockneten Bretter werden in eine Tränkanlage eingebracht. Diese wird mit der Imprägnierlösung geflutet und für 1 Stunde einem Vakuum von absolut 50 mbar ausgesetzt. Nach Beendigung der Vakuumphase wird die Restflüssigkeit entfernt.

Die Formkörper werden in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre auf ca. 80 °C erhitzt. Dies kann z. B. durch Verpacken der Holzkörper in Folie geschehen, die bei dieser Temperatur beständig bleibt. Die Dauer der Temperatureinwirkung ist abhängig von der Holzart und den Abmessungen der Holzkörper. Bei 6 bis 7 cm dicken Holzkörpern beträgt die Reaktionszeit
5 ca. 50 Stunden.

Das Holz kann in Stapeln so fixiert werden, dass ein Verwerfen unmöglich gemacht wird. Es findet ein Trocknungsvorgang für 14 Tage bei Normalklima innen oder außen statt.

Ausführungsbeispiel 4

Es sollen hier Treppenstufen aus massivem Holz, beispielsweise Buche, hergestellt werden.
10 Diese Stufen können Abmessungen von 1000 mm x 400 mm x 80 mm aufweisen. Besonderer Wert wird dabei auf eine erhöhte Oberflächenhärte der Treppenstufen gelegt.

DMU wird zu einer wässrigen Lösung auf 1 Gew.-% mit H₂O verdünnt und mit 0,5 Gew.-% ZnNO₃ vermischt. Die auf ca. 12 % Holzfeuchte getrockneten Treppenstufen mit ungefähr gleichen Dimensionen werden in einer Tränkanlage eingebracht, die mit der
15 Imprägnierlösung geflutet wird. In der Tränkanlage wird für 1 Stunde ein Vakuum von absolut 40 mbar eingestellt. Anschließend wird die Tränkanlage unter einen Druck von 8 bar für 2 Stunden gebracht. Nach Beendigung der Druckphase wird für 10 min ein Vakuum von 200 mbar angelegt. Anschließend wird die Vakuumphase beendet und die Restflüssigkeit entfernt.

20 Die Treppenstufen werden in wassergesättigter Atmosphäre auf etwa 95 °C erhitzt. Hierzu werden die Treppenstufen zunächst in Folie verpackt, die bei einer Temperatur von 95 °C beständig bleibt. Die Dauer der Temperatureinwirkung ist abhängig von der Holzart und den Abmessungen der Stufen. Bei Stufen mit einer Dicke von 80 mm beträgt die Reaktionszeit ca. 70 Stunden.

25 Das Holz wird nach der Reaktion in Stapeln so fixiert, dass ein Verwerfen unmöglich gemacht wird. Es folgt ein Trocknungsvorgang bei einer Temperatur von etwa 40 °C und einer Dauer von 20 Tagen. Hierzu kann eine herkömmliche Trockenkammer verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1 1. Verfahren zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und
2 Oberflächenhärte eines Holzkörpers, indem der Holzkörper mit einer wässrigen Lösung
3 eines Imprägniermittels aus dem Stoff der Gruppe A und/oder einem oder mehreren Stoffen
4 der Gruppe B und einem oder mehreren Stoffen der Gruppe C als Katalysator imprägniert
5 wird, wobei das Imprägniermittel mit dem Stoff der Gruppe A und/oder dem oder den Stoffen
6 der Gruppe B in einer Konzentration von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% in der wässrigen Lösung
eingesetzt wird, und das Imprägniermittel anschließend unter feuchten Bedingungen unter
Vermeidung einer Trocknung zur Reaktion mit sich selbst und dem Holz gebracht wird.

1 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in das Holz
2 eingebrachte Imprägniermittel unter den feuchten Bedingungen bei einer Temperatur im
3 Bereich von 80 °C und 100 °C zur Reaktion mit sich selbst und dem Holz gebracht wird.

1 3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**,
2 dass als Katalysator Magnesiumchlorid eingesetzt wird.

1 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**,
2 dass ein Vakuum von etwa 50 mbar für etwa eine Stunde Anwendung findet.

1 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**,
2 dass ein Druck von etwa 12 bar für etwa 2 Stunden Anwendung findet.

1 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**,
2 dass die Reaktion des Imprägniermittels bei unter etwa 100 °C für eine Dauer von etwa 48 h
3 stattfindet.

1 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**,
2 dass der Katalysator mit einem Anteil bis zu etwa 10 Gew.-% - bezogen auf
3 Chemikalienmenge in der wässrigen Lösung - eingesetzt wird.

- 1 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**,
2 dass der Holzkörper nach der Imprägnierung so fixiert wird, dass einer Veränderung der
3 Form des Holzkörpers während der Aushärtung des Imprägniermittels entgegengewirkt wird.
- 1 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**,
2 dass die Reaktion des Imprägniermittels mit dem Holzkörper bei einer relativen
3 Luftfeuchtigkeit von über 80 % durchgeführt wird.
- 1 10. Verwendung eines einen oder mehrere der Stoffe der Gruppe B enthaltenden
Imprägniermittels zur Verbesserung einer Eigenschaft eines Holzkörpers.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Verfahren zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und Oberflächenhärte eines Holzkörpers beschrieben, indem der Holzkörper mit einer wässrigen Lösung eines Imprägniermittels aus dem Stoff der Gruppe A und/oder einem oder mehreren Stoffen der Gruppe B und einem oder mehreren Stoffen der Gruppe C als Katalysator imprägniert wird. Das Imprägniermittel mit dem Stoff der Gruppe A und/oder dem oder den Stoffen der Gruppe B wird in einer Konzentration von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% in der wässrigen Lösung eingesetzt. Das Imprägniermittel wird anschließend unter feuchten Bedingungen unter Vermeidung einer Trocknung zur Reaktion mit sich selbst und dem Holz gebracht.